

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 060953/0122



In re patent application of
Wolter, et al.
Serial No. Unassigned
Filed: September 10, 1999
For: SEMIPERMEABLE MEMBRANES

Group Art Unit: Unassigned
Examiner: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

*4/RB
2/10/2000
182*

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

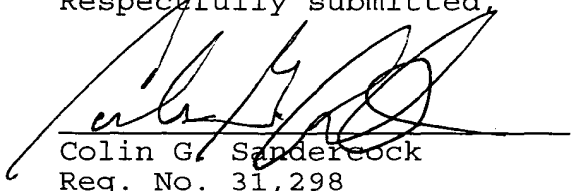
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copies of said original foreign applications:

Federal Republic of Germany
Patent Application No. 198 41 440.4
filed September 10, 1998; and
Patent Application No. 198 46 608.0
filed October 9, 1998

Respectfully submitted,

September 10, 1999
Date


Colin G. Sandereock
Reg. No. 31,298

FOLEY & LARDNER
3000 K Street, N.W., Suite 500
P.O. Box 25696
Washington, D.C. 20007-8696
(202) 672-5300



1525 U.S. PTO
09/393647



Bescheinigung

Die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. in München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Semipermeable Membranen"

am 10. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D und A 61 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 41 440.4

Sieck

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.,
LEONRODSTRASSE 54, 80636 MÜNCHEN

5

Semipermeable Membranen

Die Erfindung betrifft semipermeable Membranen auf der Basis von organisch
10 modifizierten Kieselsäurepolykondensaten, ein Verfahren zu deren Herstellung und
deren Verwendung beim Gasaustausch und in Trennverfahren, insbesondere in
der Gasseparation, in der Dialyse, in der Pervaporation, sowie in der Mikro-, Ultra-
und Hyperfiltration. Die erfindungsgemäßen Membranen stellen Flachmembra-
nen oder rohrförmige Membranen dar.

15

Zur Trennung von Stoffgemischen sind die verschiedensten Membranmaterialien
bekannt, die alle im Hinblick auf ihre technische Einsatzfähigkeit und ihre Wirt-
schaftlichkeit verbesserungsfähig sind. So sind bekannte Membranmaterialien, wie
z.B. Celluloseacetat, wenig temperatur- und druckbeständig und quellen in or-
20 ganischen Lösungsmitteln stark. Die geringe Temperatur-, Druck- und Lösungsmit-
telbeständigkeit hat zur Folge, daß sich die Porengröße im technischen Einsatz
ständig ändert und dadurch zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen sowie zu kur-
zen Standzeiten der Membranen führen kann.

25 Ultrafiltrationen z.B. werden überwiegend in wäßrigen Systemen durchgeführt, so
daß an die mechanische und thermische Stabilität (Sterilisierbarkeit bis 140 °C) der
hierfür eingesetzten Membranen, an deren Beständigkeit gegenüber Säuren und
Alkalien und deren gezielt einstellbare hydrophile/hydrophobe Eigenschaften
besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Die bisher zur Membranherstel-
30 lung eingesetzten Polymere können diese Anforderungen nicht gleichzeitig erfül-
len und zeigen z.B. bei relativ guter thermischer Beständigkeit bis etwa 140 °C
keine ausreichende mechanische Stabilität.

Für verschiedene Anwendungen oftmals notwendige Oberflächenmodifikationen
35 (Einstellung der Porosität, des Adsorptionsverhaltens etc.) erfordern weitere nach-
trägliche Prozesse. Ferner haben derart modifizierte Materialien den Nachteil, daß

sie nur eine modifizierte Monoschicht an der Oberfläche aufweisen, so daß sie außerordentlich empfindlich gegen mechanische und chemische Einwirkungen sind.

- 5 Handelsübliche Polymere wie z.B. Polyethylene, Polypropylene, Polysulfone, Polyimide, Polymethacrylate etc. weisen nur eine geringe Gasdurchlässigkeit (z.B. gegenüber O₂, CO₂ etc.) auf. Eine Permeationssteigerung auf Basis dieser Polymertypen ist nur durch Inkorporation einer Porosität möglich. Z.B. sind mit einer definierten, durchgängigen Porosität versehene Polymerhohlfasern direkt nur durch
10 sehr aufwendige Spinnprozesse oder durch nachträgliche und somit zusätzliche Verfahrensschritte zugänglich. Werden derart modifizierte Polymere z.B. zum Gasaustausch in fluiden Systemen verwendet, besteht die Gefahr des Durchtritts der fluiden Phase. Z.B. beim O₂/CO₂-Austausch im Blut in Oxygenatoren während Operationen am offenen Brustkorb bergen die Poren ein erhebliches Gefahrenpotential. Insbesondere bei längeren Operationen wird des öfteren ein Durchtritt
15 von Blut durch die Poren beobachtet.

- Sehr hohe Gas-Permeationswerte ohne Porosität sind nur mit ganz speziellen Polymeren (Silicone, substituierte Polysilylpropine etc.) realisierbar. Die hohe Gasdurchlässigkeit wird allerdings nur durch extreme Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften erreicht. Mit steigender Permeabilität nimmt die Festigkeit und der E-Modul ab, d.h. das Material wird zunehmend weicher. Freitragende dünne Folien und stabile Hohlfasern mit geringer Wandstärke sind somit nicht möglich. Folien und Hohlfasern mit einer über weite Bereiche einstellbaren Permeabilität sind nur auf der Basis sehr unterschiedlicher Polymertypen in Verbindung mit verschiedenen Produktionsverfahren möglich.
25

- Membranen auf der Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten zeigen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Säuren und organische Lösungsmittel und
30 sind auch im pH-Bereich bis etwa 10 recht stabil.

- Aus der DE 2758415 C2 ist es bekannt, Kieselsäureheteropolykondensate zu porösen Membranen zu verarbeiten, in dem man die in kompakten Blöcken anfallenden Polykondensate mechanisch zu sehr dünnen Scheiben schneidet, die dann
35 direkt oder nach vorherigem Schleifen als Membranen eingesetzt werden. Da die Kieselsäureheteropolykondensate jedoch in der Regel nicht elastisch genug sind,

brechen die Membranscheiben beim Schneiden, und auch die notwendige Membranfläche wird nach dieser Methode meist nicht erreicht.

5 In der DE 2925969 C2 ist ein anderes Verfahren zur Herstellung von porösen Membranen auf der Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten an der Grenzfläche einer organischen und einer wäßrigen Phase beschrieben. Da die entstehenden Membranen jedoch aufgrund des Kontakts mit einer wäßrigen Phase sehr wasserhaltig sind, besteht beim Trocknen die Gefahr einer übermäßigen Schrumpfung und einer damit verbundenen Reißbildung. Die hydrolytische Polykondensation der
10 Ausgangskomponenten zu Kieselsäureheteropolykondensaten verläuft unter Substanzaustritt, so daß es unvermeidlich zu einer Schrumpfung der Polykondensate kommt.

15 Bei den in der DE 2758415 C2 und in der DE 2925969 C2 beschriebenen Membranen erfolgt die Formgebung zur Membran und die Härtung der Membran durch eine anorganische Kondensation, d.h. durch den Aufbau eines Si-O-Si-Netzwerkes. Diese Membranen zeigen sehr schlechte mechanische Eigenschaften, die mechanischen Stabilitäten genügen nur selten den an sie gestellten Anforderungen. Außerdem sind diese Membranen spröde und nicht flexibel.

20 Aus der EP 0094060 B1 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Membranen auf der Basis von Kieselsäureheteropolykondensaten bekannt. Dabei wird die Polykondensation an der Oberfläche eines Trägers durchgeführt, der die Membran stützt. Die Formgebung zur Membran und die Härtung der Membran erfolgt auch
25 hier durch anorganische Kondensation, d.h. durch den Aufbau eines anorganischen Netzwerkes. Die resultierenden Membranen sind trägerunterstützt und nicht selbsttragend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, semipermeable Membranen für den
30 Gasaustausch und für Stofftrennungen bereitzustellen, deren Austauschvermögen über weite Bereiche variiert und den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt ist. Ferner sollen die Membranen nicht nur trägerunterstützt, sondern auch freitragend sein, und sie sollen als rohrförmige Membran oder als Flachmembranen vorliegen. Die Permeabilität und Flexibilität der Membranen soll
35 über weite Bereiche variiert und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt sein. Ferner sollen die Membranen bei hoher mechanischer

Stabilität hohe Permeabilitäten zeigen, insbesondere auch gegenüber Gasen, damit diese Membranen auch für den Gasaustausch und für Stofftrennungen eingesetzt werden können, ohne daß die Gefahr des Durchtritts der fluiden Phase besteht. Auch bei hohen Permeationswerten sollen die Membranen noch freitragend sein. Die Membranen sollen toxikologisch unbedenklich und damit im medizinischen Bereich anwendbar sein.

Ferner ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereit zustellen, mit dem semipermeable Membranen gefertigt werden können, deren Eigenschaftsprofil in weiten Bereichen variierbar ist. Durch einfache Variation der Verfahrensschritte sollen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Membran in weiten Bereichen den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden können. Das Verfahren soll einfach, schnell und kostengünstig durchführbar sein. Mit dem Verfahren sollen Membranen gefertigt werden können, die den oben genannten Anforderungen entsprechen. Ferner soll das Verfahren auch für die Endlosproduktion von Hohlfasern und Flachmembranen geeignet sein. Außerdem sollen die für verschiedene Anwendungen oftmals erforderlichen Oberflächenmodifikationen, z.B. zur Vermeidung von Blutkoagulationen, zur Einstellung der Polarität, des Adsorptionsverhaltens etc., sowohl während der Materialsynthese, d.h. in situ, als auch nachträglich realisiert werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Membranen, die dadurch erhältlich sind, daß man eine gering viskose bis harzartige Flüssigkeit nach üblichen Methoden zu Membranen verarbeitet und diese gegebenenfalls trocknet. Die Härtung der resultierenden Membranen kann z.B. thermisch und/oder strahlungsinduziert und/oder chemisch induziert erfolgen.

Die Flüssigkeit bzw. das Harz, aus der(m) die Membranen gefertigt werden, wird erhalten

a) durch hydrolytische Polykondensation von

- einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I, und/oder
- einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II,

und/oder

- einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III,

und/oder

- einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel IV,

5

und/oder

- von den Verbindungen der Formeln I bis IV abgeleiteten Vorkondensaten und gegebenenfalls

- einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel V, und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,

10 und gegebenenfalls

b) durch Zugabe von

- einem oder mehreren copolymerisierbaren und/oder (poly)addierbaren Monomeren und/oder Oligomeren,

- und/oder von einem oder mehreren Härtungskatalysatoren,

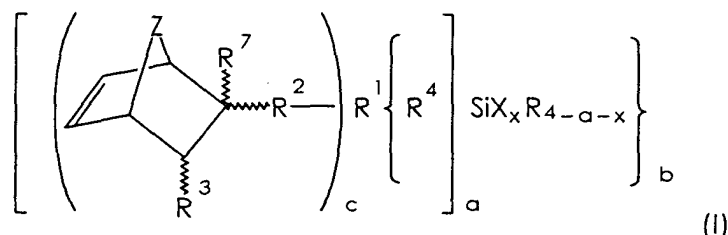
15

- und/oder von einem oder mehreren, löslichen und/oder flüchtigen, Poren erzeugenden Additiven.

Die hydrolytische Polykondensation wird durch Zugabe von Wasser oder von Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder
20 eines Kondensationskatalysators durchgeführt. Bezogen auf die Monomere liegt das molare Verhältnis der Summe der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV zu Verbindungen der Formel V zwischen 1:0 und 1: 20.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eingesetzte Flüssigkeit
25 bzw. das eingesetzte Harz stellen also ein Polykondensat aus hydrolytisch kondensierten Siliciumverbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III und/oder IV und gegebenenfalls V dar, wobei das Polykondensat gegebenenfalls noch Wasser und/oder Lösungsmittel und/oder die oben genannten Zusatzstoffe erhält. In Abhängigkeit von der Viskosität des Polykondensates kann man von einer mehr
30 oder weniger viskosen Flüssigkeit oder von einem Harz reden.

In der allgemeinen Formel I haben die Reste und Indices folgende Bedeutung, wobei bei Indices ≥ 2 die diesbezüglichen Reste gleich oder verschieden sind.



5

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

10 R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

15 R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

20 R³ = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR_{3-x}, Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

25 R⁴ = -(CHR⁶-CHR⁶)_n-, mit n = 0 oder 1, -CHR⁶-CHR⁶-S-R⁵-, -CO-S-R⁵-, -CHR⁶-CHR⁶-NR⁶-R⁵-, -Y-CS-NH-R⁵-, -S-R⁵-, -Y-CO-NH-R⁵-, -CO-O-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(COOH)-R⁵-, -Y-CO-C₂H₃(OH)-R⁵- oder -CO-NR⁶-R⁵-.

R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome

und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

R^6 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

5 R^7 = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatom und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''_2 , mit R'' = Wasserstoff, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl.

10 Y = -O-, -S- oder - NR^6 -.

Z = -O- oder $-(CHR^6)_m$ -, mit $m = 1$ oder 2 .

a = 1, 2 oder 3, mit $b = 1$ für $a = 2$ oder 3 .

b = 1, 2 oder 3, mit $a = 1$ für $b = 2$ oder 3 .

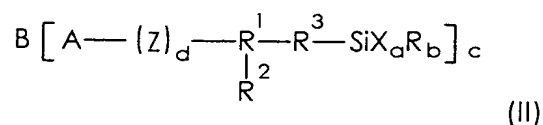
c = 1 bis 6.

15 x = 1, 2 oder 3, mit $a+x = 2, 3$ oder 4 .

Organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel I, deren Herstellung sowie konkrete Beispiele sind in der DE 19627198 C2 ausführlichst beschrieben. Auf die Offenbarung der DE 19627198 C2 wird hier ausdrücklich Bezug genommen. In

20 bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membranen werden organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel I und/oder davon abgeleitete Vorkondensate eingesetzt, in denen die Indices a und/oder b und/oder c den Wert 1 annehmen.

25 In der allgemeinen Formel II haben die Reste und Indices folgende Bedeutung, wobei bei Indices ≥ 2 die diesbezüglichen Reste gleich oder verschieden sind.



B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen.

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

R³ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können.

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''₂, mit R''= Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl.

A = O, S oder NH für d = 1 und Z = CO und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R² = COOH oder H.

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 1 und Z = CHR', mit R' = H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R² = OH.

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch

Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

$R^2 = \text{OH}$.

oder

5 A = S für $d = 1$ und $Z = \text{CO}$ und

$R^1 = \text{N}$ und

$R^2 = \text{H}$.

a = 1, 2 oder 3.

b = 0, 1 oder 2, mit $a+b = 3$.

10 c = 1, 2, 3 oder 4.

Organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel II, deren Herstellung sowie konkrete Beispiele sind in der DE 4416857 C1 ausführlichst beschrieben. Auf die Offenbarung der DE 4416857 C1 wird hier ausdrücklich Bezug genommen. In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membranen werden organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel II und/oder davon abgeleitete Vorkondensate eingesetzt, in denen die Alkyl- und/oder Alkylen- und/oder Alkoxy-Gruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen weist der Rest B der allgemeinen Formel II eine oder mehrere Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen auf.

In der allgemeinen Formel III haben die Reste und Indices folgende Bedeutung, wobei bei Indices ≥ 2 die diesbezüglichen Reste gleich oder verschieden sind.

25
$$\{X_a R_b \text{Si}[(R' A)_c]_{(4-a-b)}\}_x B \quad (\text{III})$$

A = O, S, PR^{''}, POR^{''}, NHC(O)O oder NHC(O)NR^{''}.

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $c = 1$ und $A = \text{NHC(O)O}$ oder NHC(O)NR^{''}) bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet.

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

5 R' = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen.

R'' = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl.

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''₂.

a = 1, 2 oder 3.

10 b = 0, 1 oder 2.

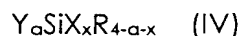
c = 0 oder 1.

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.

Die obigen Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste sind gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Aryl steht für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, und die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenaryl-Reste leiten sich von den oben definierten Alkyl- und Aryl-Resten ab.

Organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel III, deren Herstellung sowie konkrete Beispiele sind in der DE 401 1044 C2 ausführlichst beschrieben. Auf die Offenbarung der DE 401 1044 C2 wird hier ausdrücklich Bezug genommen. In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membranen werden Silane der allgemeinen Formel III und/oder davon abgeleitete Vorkondensate eingesetzt, in denen der Rest B eine oder mehrere Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen aufweist.

In der allgemeinen Formel IV haben die Reste und Indices folgende Bedeutung, wobei bei Indices ≥ 2 die diesbezüglichen Reste gleich oder verschieden sind.



5

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

10

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''_2 , mit R'' = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl.

Y = organischer Rest mit 1 bis 30, bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 5, bevorzugt mit 1 bis 4 Mercaptogruppen.

a = 1, 2 oder 3.

15

x = 1, 2 oder 3, mit $a+x = 2, 3$ oder 4.

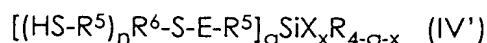
Die Alkyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl. Die Alkenyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl. Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t- Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Me-

thylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO₃H oder PO₄H₂. Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

In besonderen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membranen werden Silane der allgemeinen Formel IV' eingesetzt.



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-

R = wie im Falle der allgemeinen Formel IV definiert;

R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Ester- und/oder durch Carbonyl- und/oder durch Carboxyl- und/oder durch Amid- und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Ester- und/oder durch Carbonyl- und/oder durch Carboxyl- und/oder durch Amid- und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

X = wie im Falle der allgemeinen Formel IV definiert;

a = wie im Falle der allgemeinen Formel IV definiert;

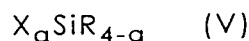
n = 2, 3, 4 oder 5;

x = wie im Falle der allgemeinen Formel IV definiert.

Organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel IV', deren Herstellung sowie konkrete Beispiele sind in der DE 19627220 C2 ausführlichst beschrieben. Auf die
5 Offenbarung der DE 19627220 C2 wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

In der allgemeinen Formel V haben die Reste und Indices folgende Bedeutung, wobei bei Indices ≥ 2 die diesbezüglichen Reste gleich oder verschieden sind.

10



R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können.

15

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''_2 , mit R'' = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl.

a = 1, 2 oder 3.

20 Die Alkyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl. Die Alkenyl-Reste sind
25 z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl. Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

30 Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von

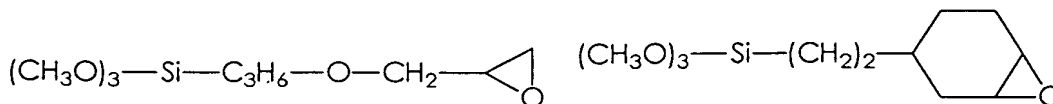
den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t- Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenyl-
 5 thyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-
 10 carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO₃H oder PO₄H₂. Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Silane der allgemeinen Formel V sind entweder im Handel erhältlich oder lassen
 15 sich nach bekannten Methoden herstellen, die z.B. in „Chemie und Technologie der Silicone“, W. Noll, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968), beschrieben sind.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Silane der all-
 20 gemeinen Formel V:

CH₃-Si-Cl₃, CH₃-Si-(OC₂H₅)₃, C₂H₅-Si-Cl₃, C₂H₅-Si-(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-Si-(OC₂H₅)₃,
 CH₂=CH-Si-(OC₂H₄OCH₃)₃, (CH₃)₂-Si-Cl₂, CH₂=CH-Si-(OOCCH₃)₃, (CH₃)₂-Si-(OC₂H₅)₂,
 (C₂H₅)₃-Si-Cl, (C₂H₅)₂-Si-(OC₂H₅)₂, (CH₃)₂(CH₂=CH)-Si-Cl₂, (CH₃)₃-Si-Cl,
 (t-C₄H₉)(CH₃)₂-Si-Cl, (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-NH-C₂H₄-NH-C₂H₄-NH₂, (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-SH,
 25 (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-NH-C₂H₄-NH₂, (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-Cl, (CH₃)₂(CH₂=CH-CH₂)-Si-Cl,
 (CH₃O)₃-Si-C₃H₆-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, (C₂H₅O)₃-Si-C₃H₆-NH₂, (C₂H₅O)₃-Si-C₃H₆-CN,



Die Silane der allgemeinen Formeln I, II, III, IV, IV' und V sind über die Reste X hydro-
 30 lylysierbar und polykondensierbar, und durch die hydrolytische Polykondensati-

on wird ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Brücken aufgebaut. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den DE-A1 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist. Die Polykondensation wird in der auf diesem Gebiet üblichen Art und Weise durchgeführt, indem man z.B. den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt. Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern es kann sich sogar als

vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

- 5 Um Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der
10 erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

- Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der
15 Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

- Das so erhaltene Polykondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser
20 oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels zu den erfindungsgemäßen Membranen verarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das
25 Polykondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z.B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

- Das auf diese Weise erhaltene Polykondensat stellt eine mehr oder weniger visko-
30 se Flüssigkeit oder ein Harz dar, und es wird nach üblichen Methoden zu Flachmembranen oder zu rohrförmigen Membranen verarbeitet. Nach der Formgebung und einer gegebenenfalls erforderlichen Trocknung wird die resultierende Membran durch Ausbildung eines organischen Netzwerkes gehärtet.

- 35 Die Silane der Formel I und daraus resultierende Polykondensate können über die bicyclischen Reste, die Silane der Formeln II und III und deren Polykondensate

über die Reste B und die Silane der Formeln IV und IV' und deren Polykondensate über die Mercaptogruppen einer Polymerisation und/oder einer Polyaddition unterzogen werden. Durch diese Polymerisations- bzw. Polyadditionsreaktionen wird ein organisches Netzwerk aufgebaut. Das aus den Silanen der Formeln I bis V resultierende Polykondensat bzw. die daraus gefertigte Membran kann somit durch Polymerisation und/oder durch Polyaddition gehärtet werden. Diese Härtungsreaktionen werden thermisch und/oder strahlungsinduziert und/oder chemisch induziert durchgeführt. Nach der Härtung resultiert ein anorganisch-organisches Netzwerk, d.h. die erfindungsgemäßen Membranen verfügen über ein anorganisch-organisches Netzwerk. Durch Variation des anorganischen und/oder des organischen Netzwerkes, z.B. der Netzwerkdichte, können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Membranen in weiten Bereichen variiert und das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Membranen kann den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden.

Das für die Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eingesetzte Polykondensat kann weitere Zusatzstoffe enthalten. Diese Zusatzstoffe können vor und/oder während und/oder nach der Polykondensation zugegeben werden. Bei diesen Zusatzstoffen handelt es sich z.B. um copolymerisierbare und/oder addierbare und/oder polyaddierbare Monomere und/oder Oligomere. Diese Monomere bzw. Oligomere werden im Zuge der Härtung der resultierenden Membran über Polymerisations- und/oder (Poly)Additionsreaktionen in das organische Netzwerk der erfindungsgemäßen Membran eingebaut. Werden hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit SH- bzw. -C=C- bzw. Aminogruppen eingesetzt und werden diese vor der hydrolytischen Polykondensation zugegeben, so werden diese Verbindungen im Zuge der Polykondensation in das anorganische und im Zuge der Polymerisation bzw. (Poly)Addition in das organische Netzwerk der erfindungsgemäßen Membranen eingebaut.

Weitere Zusatzstoffe, die das für die Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eingesetzte Polykondensat enthalten kann, sind z.B. Härtungskatalysatoren. Diese werden z.B. erforderlich, wenn die resultierende Membran chemisch induziert gehärtet wird.

Die aus dem Polykondensat gefertigten Membranen sind zunächst dicht. Weitere Zusatzstoffe, die das für die Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen ein-

gesetzte Polykondensat enthalten kann, sind darum Additive, die Poren erzeugen und somit den erfindungsgemäßen Membranen eine Porosität verleihen. Derartige Additive sind z.B. flüchtige und/oder lösliche Zusatzstoffe, die nach der Härtung der Membran z.B. durch Temperaturerhöhung und/oder durch Herauslösen entfernt werden, so daß Hohlräume in der Membran verbleiben. So kann z.B. in den erfindungsgemäßen Membranen dadurch eine Porosität erzeugt werden, daß man Lösungsmittel (z.B. Essigester, Ethanol, Isopropanol, etc.) zum Polykondensat gibt und dieses nach der Härtung der Membran wieder entfernt. In das Harzsystem Nr. 1, das im Folgenden näher erläutert ist, können z.B. bis zu 25 Gew.-% verschiedener Lösungsmittel (z.B. Essigester, Ethanol, Isopropanol, etc.) einge-
rührt werden, ohne daß dessen Spinnbarkeit verloren geht. Nach der Härtung kann das noch in der Membran enthaltene Lösungsmittel schonend durch Lagerung bei Raumtemperatur oder forciert durch Erwärmung auf ca. 100 °C und Evakuierung quantitativ entfernt werden. Durch Zugabe von Ölen und deren Entfernung nach der Härtung der Membran werden größere Hohlräume, d.h. größere Poren erzeugt. Lösliche Stoffe, die zugesetzt werden können, sind z.B. Salze.

Es ist aber auch möglich, Poren dadurch zu erzeugen, daß man dem Polykondensat Treibmittel zusetzt, die vor der Härtung der Membran durch thermische Belastung (z.B. zwischen 150 und 250 °C) Gase freisetzen. Derartige Treibmittel sind z.B. Azoverbindungen, wie etwa Azodicarbonamide. Weitere Additive, die zur Porenerzeugung zugesetzt werden können, sind beispielsweise Hydrazinderivate (z.B. 4.4-Oxybis(benzolsulfohydrazid), Semicarbazide (z.B. p-Toluylensulfonylsemicarbazid), Tetrazole (z.B. 5-Phenyltetrazol) oder Benzoxazine (z.B. Isatosäureanhydrid).

Poren können in den erfindungsgemäßen Membranen auch dadurch erzeugt werden, daß durch thermisches Cracken bzw. durch Oxydation, z.B. durch Ausglühen bei 650 °C, der organische Anteil der Membran verändert oder ganz oder teilweise entfernt wird. Dadurch erhält man eine Porenstruktur im Nanometer-Bereich.

Die Poren erzeugenden Additive können auch selbst porös sein und verleihen damit der Membran durch ihre Anwesenheit eine Porosität. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind derartige poröse Zusatzstoffe z.B. poröse Glaspartikel, Perli-

te, Zeolithe, Kieselgel, Kieselgur, Tonerde oder Aerosile in kugelförmiger bzw. gemahlener Form.

5 Zur Herstellung von z.B. Endlosflachmembranen werden bevorzugt lösungsmittel-
freie Systeme eingesetzt, - lösungsmittelhaltige sind jedoch ebenfalls verarbeitbar,
- die kontinuierlich auf eine rotierende Walze aufgetragen werden. Nach der
Filmbildung mittels Spaltrakel erfolgt die Härtung, z.B. eine strahlungsinduzierte
Härtung, die Ablösung und Aufwicklung der Membranen.

10 Zur Herstellung von z.B. Endlos Hohlfasern werden bevorzugt lösungsmittelfreie Sy-
steme eingesetzt, - lösungsmittelhaltige sind jedoch ebenfalls verarbeitbar, - aus
denen wie folgt Hohlfasern gefertigt werden. Zunächst wird das harzförmige Poly-
kondensat durch eine ringförmige Düse extrudiert, wobei der Hohlraum durch
eine gas- bzw. flüssigkeitsführende Innendüse erzeugt wird. Die Dimension des
15 Harzfadens wird nach üblichen Methoden durch die Variation der Spinnparame-
ter, wie z.B. der Abzugsgeschwindigkeit, der Temperatur, des Drucks, etc., einge-
stellt. Anschließend wird durch eine ringförmige Vorhärtungskomponente, z.B.
eine Strahlungsquelle, unmittelbar unterhalb der Spinndüse der Harzfaden vor-
vernetzt und damit die Form konserviert. Mittels eines darunter angebrachten
20 Rundstrahlers wird die Endhärtung durchgeführt. Die resultierende Endlosfaser
wird aufgewickelt und umgespult. Zur Vorhärtung und/oder zur Endhärtung kann
neben einer strahlungsinduzierten Härtung auch eine selbstinduzierte oder eine
chemisch induzierte Härtung durchgeführt werden. Eine Kombination verschiede-
ner Härtungsprinzipien ist ebenfalls möglich.

25 Die Härtung der Membranen erfolgt nach üblichen Methoden thermisch, strah-
lungs oder chemisch induziert. Gegebenenfalls ist die Zugabe von üblichen Här-
tungskatalysatoren erforderlich. Die Härtung erfolgt nach Methoden, wie sie z.B. in
der DE 4011044 C2, DE 4310733 A1, DE 4405261 A1, DE 4416857 C1, DE 19627198
30 C2 und der DE 19627220 C2 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Membranen sind in einphasiger wie auch in zweiphasiger
Ausführung mit und ohne Porosität herstellbar. Die einphasige Ausführung findet
insbesondere dort ihre Anwendung, wo Transparenz eine wichtige Rolle spielt.

Zweiphasige Membranen werden aus Systemen erhalten, die nicht mischbar sind, sondern Emulsionen bilden. Derartige Systeme können sowohl zu Fasern als auch zu Folien verarbeitet werden, indem man z.B. durch gemeinsames Rühren eine

- 5 Emulsion der nicht mischbaren Komponenten fertigt, diese Emulsion nach üblichen Methoden zu Membranen verarbeitet und bei der Härtung der resultierenden Membran die nicht-mischbaren Komponenten zusammen härtet. Eine andere Variante besteht darin, Systeme zu verarbeiten, bei denen es während der Synthese zur Phasentrennung kommt. Durch diese zweiphasigen Varianten lassen
- 10 sich erfindungsgemäße Membranen fertigen, die aus einem stabilen organisch-anorganischen Netzwerk bestehen, in das eine durchgehende, hochpermeable zweite Phase eingelagert ist.

Das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Membranen ist einfach, kostengünstig und auf kleinstem Raum durchführbar. Es ist für die Endlosproduktion von Hohlfasern und Folien geeignet und es sind alle gängigen Härtungsprinzipien anwendbar. Aufgrund der toxikologischen Unbedenklichkeit der Materialien sind die erfindungsgemäßen Membranen im medizinischen Bereich problemlos anwendbar. Die für verschiedene Anwendungen oftmals notwendigen Oberflächenmodifikationen, z.B. zur Vermeidung von Blutkoagulationen, zur Einstellung

20 der Polarität, des Adsorptionsverhaltens etc., können entweder schon während der Materialsynthese, d.h. in situ, oder nachträglich durchgeführt werden. Derartige Oberflächenmodifikationen sind z.B. Beschichtungen mit Heparin, mit hydrophilen oder hydrophoben Silanen, mit Fluorsilanen oder mit Biomolekülen.

25 Die erfindungsgemäßen Membranen zeigen bei hoher mechanischer Stabilität hohe Permeationswerte, auch ohne Porosität. Damit sind auch bei hohen Permeationswerten noch freitragende Folien und Hohlfasern herstellbar, ohne daß z.B. die Gefahr des Durchtritts der fluiden Phase besteht.

Durch folgende Modifikationen kann die Permeabilität der Membran den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden.

- Variation der anorganischen und der organischen Strukturdichte
- 5 • Variation des Gehalts an Dimethylsilan-Einheiten
- Chemischer und physikalischer Einbau von anorganischen oder organischen vorgefertigten, hochpermeablen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren
- Silanisierung freier SiOH-Gruppen mit Trimethylsilyleinheiten

10 Variation der anorganischen Strukturdichte

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird am Vergleich der folgenden Harzsysteme der Einfluß der anorganischen Strukturdichte auf O₂-Permeabilität, E-Modul und Festigkeit der resultierenden Membranen aufgezeigt. Die Ergebnisse dazu sind tabellarisch zusammengefaßt. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß

- 15 eine Erhöhung der anorganischen Strukturdichte zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität und zu einer Erniedrigung der Sauerstoffpermeabilität führt.

Harz- typ	Anzahl d. hydrolysier- und kondensierbaren Gruppen pro Basiseinheit.	O ₂ -Perme- abilität [x]	E- Modul [MPa]	Festig- keit [MPa]
20 1	3	0.09·10 ⁻¹⁰	2640	106
2 2	2	0.23·10 ⁻¹⁰	1520	59
25 3	4	0.07·10 ⁻¹⁰	3000	120

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
30 <u>Harztyp 1:</u>	Glycerin-1,3-dimethacrylat	1.0
	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan	1.0
	1,12-Dodecandiol dimethacrylat	0.2
<u>Harztyp 2:</u>	Trimethylolpropantriacyrat	1.2
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
<u>Harztyp 3:</u>	Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat	1.0
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	Tetraethoxysilan	1.0

5

Harz- typ	Anzahl d. hydrolysier- und konden- sierbaren Gruppen pro Basiseinheit	O ₂ -Permeabilität [cm ³ /cm·s·cmHg]
4	2	11.5·10 ⁻¹⁰
5	2.5	3.9·10 ⁻¹⁰
6	3	1.2·10 ⁻¹⁰

10

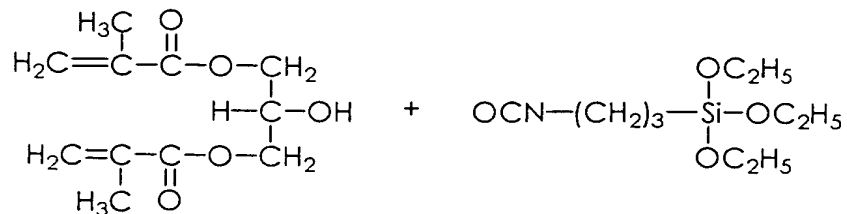
15

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
<u>Harztyp 4:</u>	Trimethylolpropantriacrylat	1.0
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	Dimethyldiethoxysilan	4.0
<u>Harztyp 5:</u>	Trimethylolpropantriacrylat	1.0
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	Dimethyldiethoxysilan	2.0
	Methyltrimethoxysilan	2.0
<u>Harztyp 6:</u>	Trimethylolpropantriacrylat	1.0
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	Methyltrimethoxysilan	4.0

20

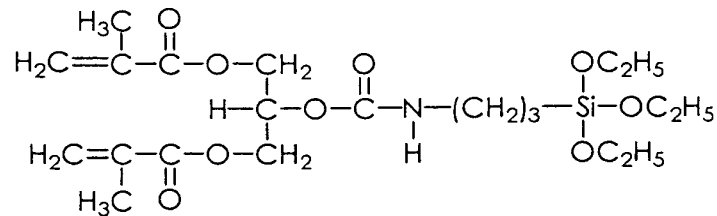
25

Beim Harztyp 1 werden zunächst, gemäß folgendem Reaktionsschema, Glycerin-1,3-dimethacrylat und 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan miteinander verknüpft.



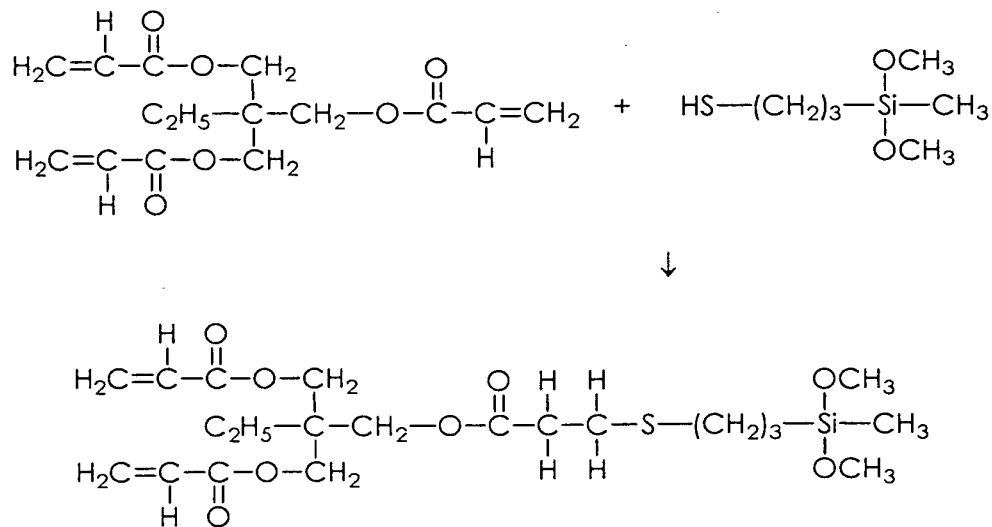
30

↓



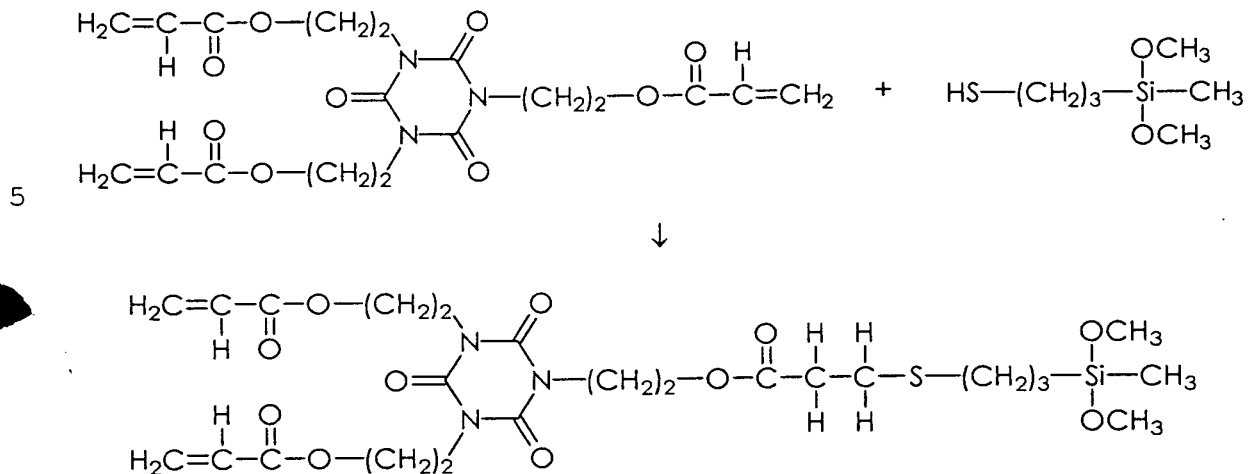
Das resultierende Silan wird zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes hydrolytisch polykondensiert, wobei das 1,12-Dodecandioldimethacrylat vor, während oder nach der Polykondensation zugegeben werden kann. Aus der resultierenden Mischung werden nach üblichen Verfahren Membranen gefertigt, bei deren Härtung durch Polymerisation der Methacrylatgruppen aus dem Polykondensat und dem 1,12-Dodecandioldimethacrylat das organische Netzwerk aufgebaut wird.

- 10 Beim Harztyp 2 werden zunächst, gemäß folgendem Reaktionsschema, das Trimethylolpropantriacyrlat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft.



Das resultierende Silan wird zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes hydrolytisch polykondensiert. Aus dem Polykondensat werden dann nach üblichen Verfahren Membranen gefertigt, bei deren Härtung durch Polymerisation der Acrylatgruppen das organische Netzwerke aufgebaut wird.

Beim Harztyp 3 werden zunächst, gemäß folgendem Reaktionsschema, das Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft.



10 Anschließend wird zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes das resultierende Silan, zusammen mit dem Tetraethoxysilan, hydrolytisch polykondensiert, und die daraus gefertigte Membran wird durch Polymerisation der Acrylatgruppen gehärtet.

15 Beim Harztyp 4 werden zunächst, in Analogie zum Harztyp 2, das Trimethylolpropantriacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft. Anschließend wird das resultierende Silan, zusammen mit dem Dimethyldiethoxysilan, hydrolytisch polykondensiert, und die daraus gefertigte Membran wird durch Polymerisation der Acrylatgruppen gehärtet.

20 Beim Harztyp 5 werden zunächst, in Analogie zum Harztyp 2, das Trimethylolpropantriacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft. Anschließend wird das resultierende Silan, zusammen mit dem Dimethyldiethoxysilan und dem Methyltrimethoxysilan, hydrolytisch polykondensiert, und die daraus gefertigte Membran wird durch Polymerisation der Acrylatgruppen gehärtet.

Beim Harztyp 6 werden zunächst, in Analogie zum Harztyp 2, das Trimethylolpropantriacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft. Anschließend wird das resultierende Silan, zusammen mit dem Methyltrimethoxysilan, hydrolytisch polykondensiert, und die daraus gefertigte Membran wird durch Polymerisation der Acrylatgruppen gehärtet.

Bei gleichem organischen Vernetzungspotential ergibt sich wegen des höheren anorganischen Vernetzungspotentials von System 1 ein gegenüber System 2 höherer E-Modul, eine höhere Biegebruchfestigkeit und ein erniedrigter O₂-Permeationskoeffizient. Die Zugabe des vierfach hydrolysier- und kondensierbaren Tetraethoxysilan bewirkt bei System 3 gegenüber System 2 eine Erhöhung der anorganischen Vernetzungsdichte bei gleichzeitiger Reduzierung der O₂-Permeabilität. Der Vergleich der Systeme 4, 5 und 6 zeigt, daß der Ersatz von Methylgruppen durch das Vernetzungspotential erhöhenden Alkoxygruppen zu einer Reduzierung der O₂-Permeabilität führt.

Variation der organischen Strukturdichte, Silanisierung von SiOH-Gruppen und Einbau von permeationssteigernden Monomeren

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird am Vergleich von weiteren Harzsystemen der Einfluß der organischen Strukturdichte auf O₂-Permeabilität, E-Modul und Festigkeit der resultierenden Membranen aufgezeigt. Die Ergebnisse dazu sind tabellarisch zusammengefaßt. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß eine Verringerung des organischen Vernetzungspotentials eine deutliche Reduzierung der mechanischen Festigkeit und eine Erhöhung der O₂-Permeabilität bewirkt. Durch die Silanisierung von SiOH-Gruppen und/oder durch den Einbau von Reaktivmonomeren kann die O₂-Permeabilität der erfindungsgemäßen Membranen weiter erhöht werden.

Die Polykondensate sind in der Regel nicht vollständig anorganisch kondensiert, d.h. es sind freie $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen vorhanden. Diese können im Rahmen einer Sila-

nisierung z.B. zu $\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen umgesetzt werden. Dies bewirkt zum einen eine Auflockerung der Gesamtstruktur der erfindungsgemäßen Membran und zum anderen eine Erhöhung der Zahl der die O_2 -Permeabilität begünstigenden Si-O-Si-Gruppen. Kontrolliert wird die Silanisierung durch Aufnahme des IR-Spektrums anhand des Verschwindens der verbliebenen SiOH-Bande.

Harz- typ	Anzahl d. org. vernetzbaren Gruppen pro Basiseinheit	O_2 -Permea- bilität [x]	E-Modul [MPa]	Festigkeit [MPa]
2	2	$0.23 \cdot 10^{-10}$	1520	59
7	1	$3.2 \cdot 10^{-10}$	11.2	1.5

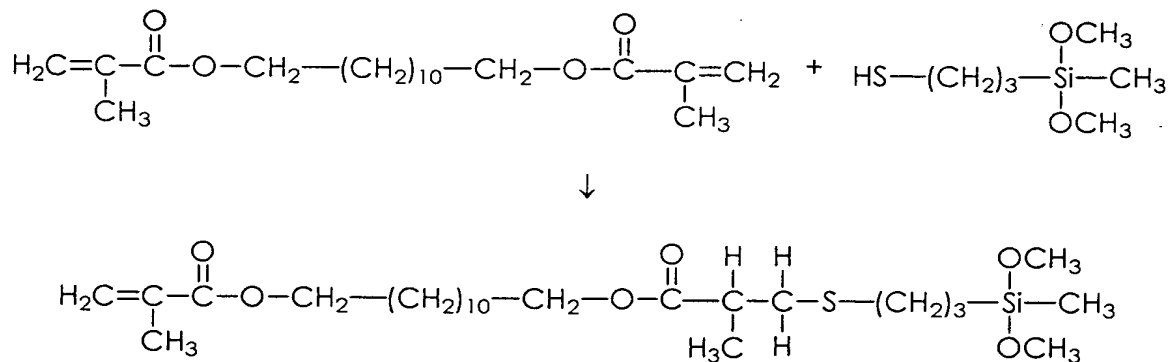
O_2 -Permeabilität : x = $\text{cm}^3/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

Harztyp	O_2 -Permeabilität [$\text{cm}^3/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]
8	$13.9 \cdot 10^{-10}$
9	$13.2 \cdot 10^{-10}$
10	$20 \cdot 10^{-10}$

<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
<u>Harztyp 2:</u> Trimethylolpropantriacylat	1.2
Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
<u>Harztyp 7:</u> 1.12-Dodecandiol dimethacrylat	1.0
Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
<u>Harztyp 8:</u> Silanisiertes Harzsystem 7	1.0
<u>Harztyp 9:</u> Harzsystem 8	3.0
Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan (TRIS)	1.0
<u>Harztyp 10:</u> Harzsystem 8	3.0
1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan (TETRAKIS)	1.0

Die Herstellung von Membranen aus dem Harztyp 2 ist bei der Diskussion der anorganischen Strukturdichte beschrieben.

- 5 Beim Harztyp 7 werden zunächst, gemäß dem folgenden Reaktionsschema, das 1.12-Dodecandiol dimethacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan mit einander verknüpft.



- 10 Anschließend wird das resultierende Silan hydrolytisch polykondensiert, und die daraus gefertigte Membran wird durch Polymerisation der Methacrylatgruppen gehärtet.

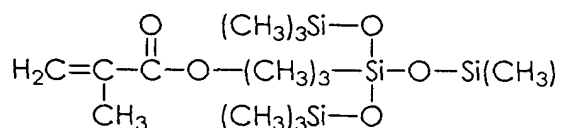
- 15 Beim Harzsystem 8 werden zunächst, gemäß dem folgenden Reaktionsschema, nach der Polykondensation noch vorhandene SiOH-Gruppen des Harzsystems 7 silanisiert.



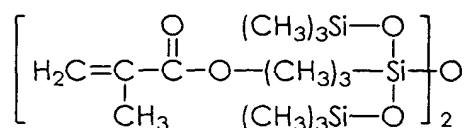
Die daraus gefertigten Membranen werden durch Polymerisation der Methacrylatgruppen gehärtet.

20

Bei den Harzsystemen 9 und 10 werden nach der Silanisierung des Harzsystems 7, d.h. ausgehend vom Harzsystem 8, die Reaktivmonomere TRIS bzw. TETRAKIS eingearbeitet.



TRIS



TETRAKIS

Die daraus gefertigten Membranen werden durch Polymerisation der Methoxygruppen gehärtet.

5

Bei gleicher anorganischer Vernetzung der Systeme 2 und 7 bewirkt eine Verringerung des organischen Vernetzungspotentials von System 7 eine deutliche Reduktion der mechanischen Festigkeit und eine Erhöhung der Permeation. Harzsystem 8 zeigt, im Vergleich zu Harzsystem 7, als Folge der Silanisierung eine weitere Erhöhung der O₂-Permeabilität. Im Vergleich zum Harzsystem 8 wird beim Harzsystem 9 durch die Zugabe des Reaktivmonomers TRIS der Einbau von die O₂-Permeation begünstigenden Endgruppen in die resultierende Membran bewirkt. Im Vergleich zum Harzsystem 8 wird beim Harzsystem 10 durch die Zugabe der Vernetzungskomponente TETRAKIS die O₂-Permeabilität der resultierenden Membran weiter erhöht.

10

15

Einbau von Dimethylsiloxan-Strukturen

Durch den Einbau von Dimethylsiloxan-Strukturen wird die O₂-Permeabilität der resultierenden Membran ebenfalls erhöht. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit erfolgt der Einbau in das Polykondensat z.B. durch Co-Kondensation von z.B. Dimethyldialkoxysilan, durch Addition von Amino-terminierten Polydimethylsiloxan oder durch Co-Polymerisation von Acryloxy-terminiertem Polydimethylsiloxan. Der daraus resultierende Variationsbereich der O₂-Permeation beträgt drei Größenordnungen.

20

25

Bei den folgenden Beispielen, deren Ergebnisse tabellarisch zusammengefaßt sind, erfolgt der Einbau der Dimethylsiloxan-Strukturen in das Polykondensat durch Co-Polymerisation.

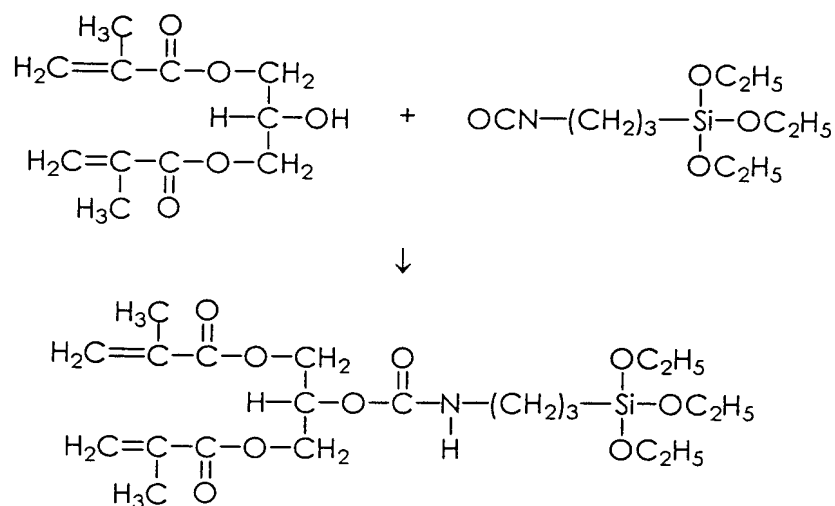
	Harztyp	Zahl d. -Si(CH ₃) ₂ -O-Gruppen/Basiseinheit	O ₂ -Permeabilität [x]
5	11	0	0.09 · 10 ⁻¹⁰
	12	4	22 · 10 ⁻¹⁰
	13	6	66 · 10 ⁻¹⁰
10	14	8	120 · 10 ⁻¹⁰
	15	10	140 · 10 ⁻¹⁰

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

15

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
20	<u>Harztyp 11:</u> Glycerin-1.3-dimethacrylat	1
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	0
25	<u>Harztyp 12:</u> Glycerin-1.3-dimethacrylat	1
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	4
30	<u>Harztyp 13:</u> Glycerin-1.3-dimethacrylat	1
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	6
35	<u>Harztyp 14:</u> Glycerin-1.3-dimethacrylat	1
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	8
30	<u>Harztyp 15:</u> Glycerin-1.3-dimethacrylat	1
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	10

Bei den Harzsystemen 11 bis 15 werden zunächst, gemäß folgendem Reaktionsschema, Glycerin-1,3-dimethacrylat und 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan miteinander verknüpft.



Das resultierende Silan wird dann zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes
 5 entweder alleine (Harzsystem 11) oder zusammen mit dem Dimethyldiethoxysilan
 (Harzsysteme 12 bis 15) hydrolytisch polykondensiert. Aus dem Polykondensat
 werden nach übliche Methoden Membranen gefertigt, bei deren Härtung durch
 Polymerisation der Methacrylatgruppen das organische Netzwerk aufgebaut
 wird.

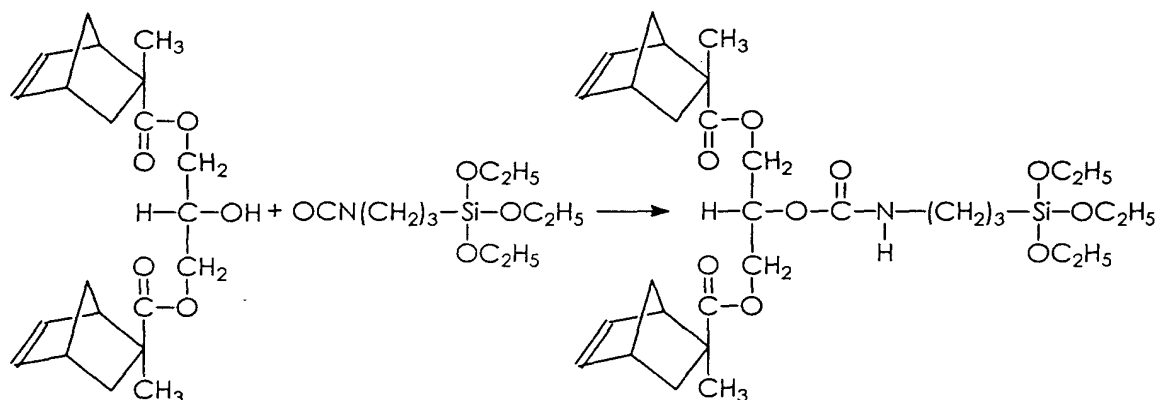
Bei weiteren Ausführungsbeispielen erfolgt der Einbau von Dimethylsiloxan-Einhei-
 10 ten in das Polykondensat durch Co-Polykondensation mit Dimethyldiethoxysilan.
 Die Ergebnisse dazu sind tabellarisch zusammengefaßt.

Harztyp	Zahl. d. -Si(CH ₃) ₂ -O-Gruppen/Basiseinheit	O ₂ -Permeabilität [x]
16	½	1.7 · 10 ⁻¹⁰
17	2	4.0 · 10 ⁻¹⁰
18	4	9.1 · 10 ⁻¹⁰
19	6	31 · 10 ⁻¹⁰

25 O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
5	<u>Harztyp 16:</u> "Norbornen-Silan"	1
	Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat	1
	Dimethyldiethoxysilan	½
5	<u>Harztyp 17:</u> "Norbornen-Silan"	1
	Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat	1
	Dimethyldiethoxysilan	2
10	<u>Harztyp 18:</u> "Norbornen-Silan"	1
	Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat	1
	Dimethyldiethoxysilan	4
10	<u>Harztyp 19:</u> "Norbornen-Silan"	1
	Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat	1
	Dimethyldiethoxysilan	6

- 15 Zunächst wird das "Norbornen-Silan" der Harzsysteme 16 bis 19 gemäß dem folgenden Reaktionsschema hergestellt,



und anschließend mit dem Dimethyldiethoxysilan hydrolytisch polykondensiert.

Das resultierende Polykondensat wird mit Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat

- 20 versetzt und zu Membranen verarbeitet, deren Härtung dann durch strahlungsinduzierte Polyaddition des Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat an die C=C-Doppelbindungen der Norbornen-Reste erfolgt.

In den folgenden Beispielen erfolgt der Einbau der Dimethylsiloxan-Einheiten in das Polykondensat durch Addition von Aminopropyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit ca. 65 -Si(CH₃)₂-O-Segmenten (= DMS A 21). Die Ergebnisse dazu sind tabellarisch zusammengefaßt.

5

Harztyp	Zahl d. -Si(CH ₃) ₂ -O-Gruppen/Basiseinheit	O ₂ -Permeabilität [x]
20	2	19 · 10 ⁻¹⁰
21	6	160 · 10 ⁻¹⁰

10

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

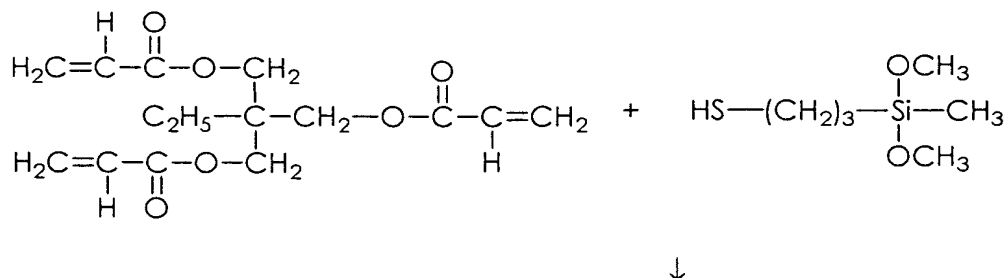
15

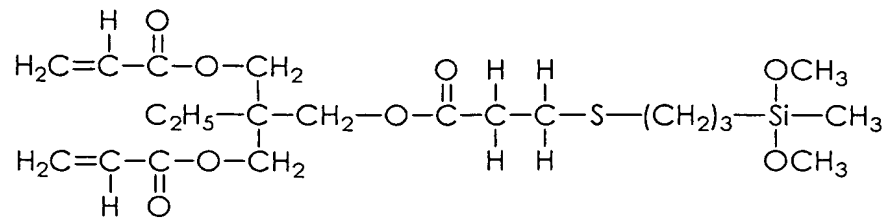
	Edukte	molares Verhältnis
<u>Harztyp 20:</u>	Trimethylolpropantriacrylat	1.2
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	DMS-A 21	0.03
	Lösungsmittel : n-Butylacetat	
<u>Harztyp 21:</u>	Trimethylolpropantriacrylat	1.2
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1.0
	DMS-A 21	0.09
	Lösungsmittel : n-Butylacetat	

20

25

Beim Harztyp 20 und 21 werden zunächst, gemäß folgendem Reaktionsschema, das Trimethylolpropantriacrylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft.





Für die Weiterverarbeitung des resultierenden Silans zu den erfindungsgemäßen Membranen gibt es zwei Varianten:

- Das resultierende Silan wird zunächst zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes hydrolytisch polykondensiert, und das Polykondensat wird dann mit dem Polydimethylsiloxan über die Addition von Acrylat- und Aminogruppen verknüpft.
- Das resultierende Silan wird zunächst mit dem Polydimethylsiloxan über die Addition von Acrylat- und Aminogruppen verknüpft, und das Additionsprodukt wird dann zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes hydrolytisch polykondensiert.

Die aus dem resultierenden Polykondensat gefertigte Membran wird dann zum Aufbau des organischen Netzwerkes durch Polymerisation der Acrylatgruppen gehärtet, und das Lösungsmittel wird quantitativ entfernt.

Beim folgenden Ausführungsbeispiel werden Dimethylsiloxan-Einheiten durch Copolymerisation mit einem relativ kurzkettigen Polydimethylsiloxan, das terminale Acrylatgruppen enthält und aus ca. 14 Dimethylsiloxan-Einheiten besteht (PDMS U22 von ABCR), in das Polykondensat eingearbeitet. Das Ergebnis dazu enthält folgende Tabelle.

Harztyp	Zahl d. -Si(CH ₃) ₂ -O-Gruppen/Basiseinheit	O ₂ -Permeabilität [x]
22	1.5	6.8 · 10 ⁻¹⁰

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
5	<u>Harztyp 22:</u> Glycerin-1,3-dimethacrylat	8.0
	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan	8.0
	1,12-Dodecandiol dimethacrylat	1.6
	PDMS U22	1.0

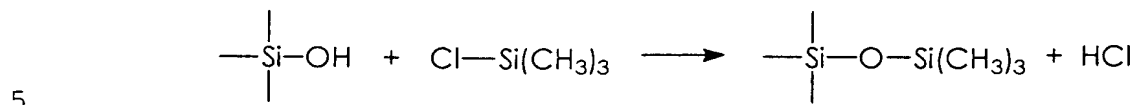
10
Zunächst werden, in Analogie zum Harzsystem 1, Glycerin-1,3-dimethacrylat und 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan miteinander verknüpft. Das resultierende Silan wird zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes hydrolytisch polykondensiert, wobei das 1,12-Dodecandiol dimethacrylat und/oder das PDMS U22 vor, während oder nach der Polykondensation zugegeben werden kann. Dann wird durch Co-Polymerisation der Acrylat- und der Methacrylatgruppen das PDMS U22 im Polykondensat chemisch verankert. Aus der resultierenden Mischung werden nach üblichen Verfahren Membranen gefertigt, bei deren Härtung durch Polymerisation der restlichen Methacrylatgruppen das organische Netzwerk weiter aufgebaut wird.

20
In der folgenden Tabelle sind die O₂-Permeabilitäten silanisierter und nicht-silanisierter Systeme zusammengestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Silanierung freier -OH-Einheiten durch z.B. Trimethylsilyl-Einheiten eine Erhöhung der O₂-Permeabilität zur Folge hat.

Harztyp	O ₂ -Permeabilität [x]	
	silanisiert	nicht-silanisiert
25	2	0.23 · 10 ⁻¹⁰
	4	11.5 · 10 ⁻¹⁰
30	7	3.2 · 10 ⁻¹⁰

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

Edukte und Herstellung der Harztypen 2, 4 und 7 sind bei der Variation der anorganischen und der organischen Strukturdichte beschrieben. Die Silanisierung der Polykondensate erfolgt gemäß folgendem Reaktionsschema durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan.



Alternativ kann die Silanisierung durch Zugabe von Hexamethyldisilazan (HMDS) dem mit Tetrahydrofuran (THF) verdünnten Ansatz unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden. Dadurch werden ebenfalls freie Si-OH-Gruppen zu Si-CH₃-Gruppen umgesetzt.

- 10 Die daraus gefertigten Membranen sind durch Polymerisation der Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen gehärtet. Auf die Prozeßparameter beim Spinnen bzw. Folien gießen hat die Silanisierung keine Auswirkung, sofern sie unmittelbar vor der Weiterverarbeitung erfolgt und damit den Alterungseffekt nicht beeinflusst.

15 Ausführungsbeispiel für zweiphasige Systeme

Harztyp	O ₂ -Permeabilität [x]
23	21 · 10 ⁻¹⁰

O₂-Permeabilität : x = cm³/cm·s·cmHg

	<u>Edukte</u>	<u>molares Verhältnis</u>
25	Trimethylolpropantriacylat	1
	Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1
	Dimethyldiethoxysilan	4
	DMS-A 21	0.33

- 30 Beim Harzsystem 23 wird zunächst, wie bei Harzsystem 4 beschrieben, das Trimethylolpropantriacylat und das Mercaptopropylmethyldimethoxysilan miteinander verknüpft. Anschließend wird das resultierende Silan, zusammen mit dem Dime-

thyldiethoxysilan, hydrolytisch polykondensiert. Das resultierende Polykondensat ist mit dem Amino-terminierten Polydimethylsiloxan nicht mischbar, man erhält ein zweiphasiges Mischsystem, das sich zu milchig-trüben Membranen verarbeiten läßt, deren Härtung durch Polymerisation der Acrylatgruppen erfolgt.

5

Die erfindungsgemäßen Membranen können für Trennprozesse, z.B. in der Ultra- oder Hyperfiltrationstechnik, bei der Dialyse, bei der Gasseparation, bei der Gaspermeation, der Elektrodialyse, bei der extrakorporalen Beatmung, als künstliche Blutgefäße oder in der Medizintechnik (z.B. als Ersatz von PVC- oder Siliconschläuchen) eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Membranen zeigen eine ausgezeichnete Permeationsrate für O₂ und CO₂, so daß sie z.B. für den Einsatz in Oxygenatoren hervorragend geeignet sind.

10

Im folgenden wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen an konkreten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

15

Die Ausführungsbeispiele 1 bis 3 betreffen die Herstellung von Folien und Hohlfasern bzw. Kapillaren. Diese Systeme sind hochvernetzt, nicht porös und vergleichsweise gasundurchlässig.

20

Beispiel 4 betrifft eine Modifikation eines der Grundsysteme in Richtung noch geringerer Gasdurchlässigkeit durch den Einbau von Tetraethoxysilan (TEOS).

Die Beispiele 5 bis 10 betreffen gezielte Modifikationen auf der Grundlage dieser Systeme in Richtung einer erhöhten Gasdurchlässigkeit. Als Maß für die Gaspermeabilität ist die O₂-Permeabilität angegeben (Einheit Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) / cm·s·cm Hg).

25

Beispiel 11 betrifft die Herstellung poröser Strukturen und Beispiele 12 betrifft durch Pyrolyse der Membranen erhaltene mikroporöse Systeme.

30

Beispiel 1

Edukte : Glycerin-1,3-dimethacrylat 1 mol
 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan 1 mol
 1,12-Dodecandiol dimethacrylat 0,2 mol

- 5 Die Synthese des Harzes erfolgt wie in der DE 195 36 498 A1, Seite 4, Zeile 15 bis 62, beschrieben.

Hohlfaserherstellung:

Das mit einem Photoinitiator (z.B. 2 % Irgacure 184, Fa. Ciba Geigy) versetzte Harz (Viskosität bei Verarbeitungstemperatur (10 °C) ca. 100 Pas) wird durch eine ringförmige Düse extrudiert (Außendurchmesser ca. 1 mm, Ringstärke ca. 0,2 mm).
Durch eine N₂-gespülte zweite co-zentrische Innendüse wird die Hohlfaden-Geometrie zunächst stabilisiert, bis durch eine Kombination zweier UV-Strahlungseinheiten (z.B. Blue-Point II, Fa. Hönle mit einem Rundstrahler F 300, Firma Fusion) die organische Aushärtung erfolgt

- 15 Spinnparameter : Spinntemperatur : 8 °C
 Spinndruck : 15 bar
 Abzugsgeschwindigkeit : 0,8 m/s

Anschließend wird die Hohlfaser aufgespult. Durch Variation der Spinnparameter (Spinnmassentemperatur, Druck, Abzugsgeschwindigkeit, Gas-Durchflußrate durch den Innenkanal) läßt sich die Fasergeometrie in weiten Bereichen variieren.
Die minimalen im Dauerbetrieb erzielten Fasergeometrien lagen bei ca. 50 µm Außendurchmesser und ca. 10 µm Wandstärke. Die größten erzielten Hohlfaserdimensionen lagen bei ca. 2 mm Außendurchmesser und 0,2 mm Wandstärke.

Folienherstellung :

- 25 Das mit einem Photoinitiator (z.B. 1 % Irgacure 184, Fa. Ciba Geigy) versetzte Harz wird mittels eines Spaltrakels auf eine hochpolierte Walze aufgebracht. Nach dem Durchlauf durch eine UV-Härtungseinheit (z. B. UVAPRINT CM, Firma Hönle) wird die Folie abgelöst und aufgewickelt. Durch Variation der Walzen-Umlaufgeschwindigkeit, der Walzentemperatur und Spalthöhe kann die Folienstärke im
30 Bereich von ca. 30 µm bis 200 µm eingestellt werden.

Eigenschaften :

O₂-Permeationskoeffizient [10^{-10} cm³ (STP) / cm·s cm Hg] : 0.09

E-Modul [MPa] : 2640

Zugfestigkeit [MPa] : 106

5

Beispiel 2

Edukte : Trimethylolpropantriacrylat TMPTA) 1.2 (1) mol

Mercaptopropylmethyldimethoxysilan 1 mol

Die Synthese des Harzes erfolgt wie in der DE 40 11 044 C2 im Beispiel 1 auf Seite 10, Zeile 28 bis 50, beschrieben.

Faser-/Folienherstellung:

Die Faser-/Folienherstellung erfolgt analog zu Beispiel 1. Die erzielten minimalen Hohlfaserdimensionen lagen aufgrund der gegenüber Beispiel 1 ungünstigeren Spinnverhalten (Neigung zur Tropfenbildung) bei ca. 350 µm Außendurchmesser und 50 µm Wandstärke.

Eigenschaften :

O₂-Permeationskoeffizient [10^{-10} cm³ (STP) / cm·s cm Hg] : 0.23

E-Modul [MPa] : 1520

Zugfestigkeit [MPa] : 59

Beispiel 3

Edukte : "Norbornen-Silan" 1 mol

Dimethyldiethoxysilan 2 mol

Trimethylpropan-tris(3-mercaptopropionat) 0,47 mol

Das Verhältnis SH-Gruppen : C=C-Doppelbindungen liegt bei 0.71 : 1

Synthese des "Norbornen-Silans" :

Wie bei den Harzsystemen 16 bis 19 erläutert und wie in der DE 196 27 198 C2 in Beispiel 11 und 12 auf Seite 34, Zeile 42, bis Seite 35, Zeile 22, beschrieben.

Synthese des Harzes :

Nach Vorlage von 13.31 g (21.9 mMol) werden 6.49 (43.8 mMol) Dimethyldiethoxysilan eingewogen und bei 30 °C gerührt. Zur Hydrolyse und Kondensation wer-

den 2.76 g Wasser (entsprechend 2 H₂O pro OR-Gruppe) und Katalysator zuge-
setzt. Nach ca. 28 h Rühren bei 30 °C wird der Ansatz nach Zusatz von Essigester
und Ausschütteln in Wasser aufgearbeitet. Das resultierende Harz zeigt einen aus-
geprägten und beherrschbaren Alterungseffekt (Viskositätsanstieg von 1000 auf
5 3000 Pa·s innerhalb von 20 Tagen (25 °C) und eine gute Verspinnbarkeit. Kurz vor
der Weiterverarbeitung zu Fasern/Folien wird zu diesem Harz das Trimethylpropan-
tris(3-mercaptopropionat) zugegeben.

Faserherstellung :

Es wurden Hohlschläuche von ca. 1000 µm Außendurchmesser und 100 µm
10 Wandstärke und von hoher Flexibilität (80 % Bruchdehnung) hergestellt.

Beispiel 4

Mit Tetraethoxysilan (TEOS)-modifizierte Basissysteme

	<u>Edukte</u> :	Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat (SR 368)	1 mol
15		Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1 mol
		Tetraethoxysilan (TEOS)	0.5 mol
		Lösungsmittel : Ethoxyethylacetat	42.5 Gew.%

Synthese :

Zur Vorlage von 155.6 g (0.37 Mol) SR 368 in 370 ml Ethoxyethylacetat werden
20 66.34 g (0.37 Mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmo-
sphäre zugetropft. Unter Kühlung werden 23.95 g einer ethanolischen KOH-Lösung
langsam zugetropft. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen wer-
den 10.64 g 0.5n HCl zugetropft. Nach 5 h Rühren werden TEOS und 21.88g 0.12n
HCl zugegeben. Nach 20 h Rühren bei RT wird der Ansatz mit Wasser ausgeschüt-
25 telt, filtriert und auf einen Feststoffgehalt von 57.5 Gew.% einrotiert.

Folienherstellung :

Um Rißbildungen infolge der die Polymerisation begleitenden Schrumpfung zu
vermeiden, wurde mit sehr geringer Strahlungsintensität ausgehärtet (ca. 0.01
W/cm²). Das Lösungsmittel wurde nach der Aushärtung möglichst langsam ent-
30 fernt.

Eigenschaften :

Die Zugabe des vierfach hydrolysier- und kondensierbaren TEOS bewirkt gegenüber dem Harz aus Beispiel 2 eine Erhöhung des anorganischen Vernetzungspotentials bei gleichzeitiger Reduktion der Sauerstoff-Permeabilität auf einen Wert von 0.07. Eine Porosität infolge des Lösungsmittelentzugs konnte nicht festgestellt werden.

Beispiel 5

Der Austausch einer Methylgruppe gegen eine das Vernetzungspotential erhöhenden Alkoxygruppe führt zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität und gleichzeitigen Verminderung der Permeabilität.

10	<u>Harz A</u>	Edukte : TMPTA	1 mol
		Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1 mol
		Dimethyldiethoxysilan	4 mol
		Methyltrimethoxysilan	--
		O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg]	11.5
15	<u>Harz B</u>	Edukte : TMPTA	1 mol
		Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1 mol
		Dimethyldiethoxysilan	2 mol
		Methyltrimethoxysilan	2 mol
		O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg]	3.9
20	<u>Harz C</u>	Edukte : TMPTA	1 mol
		Mercaptopropylmethyldimethoxysilan	1 mol
		Dimethyldiethoxysilan	--
		Methyltrimethoxysilan	4 mol
		O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg]	1.2

Synthese von Harz A :

Zur Vorlage von 89.03 g (0.3 Mol) Trimethylpropantriacrylat (TMPTA) in 300 ml Essigester werden unter Argon-Atmosphäre und Eiskühlung 54.15 g (0.3 Mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan zugegeben. Anschließend werden langsam 19.55 g einer ethanolischen KOH-Lösung zugetropft. Nach Zugabe von 8.73 g 0.5n

HCl und 10 min Rühren werden 178.03 g (1.2 Mol) Dimethyldiethoxysilan und 35.0 g 0.12n HCl zugegeben. Nach 23 h Rühren bei RT wird der Ansatz mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert und auf einen Feststoffgehalt von 89 % einrotiert.

Die Synthese der Harz-Varianten B und C erfolgt ganz analog.

5

Beispiel 6

Einbau von die O₂-Permeation begünstigenden Crosslinkern (TETRAKIS).

Das zweifach vernetzbare 1,3-Bis(3-Methacryloxypropyl)-tetrakis-

(trimethylsiloxy)disiloxan (TETRAKIS) trägt zu einer Erhöhung des organischen Ver-

netzungspotentials bei und erhöht gleichzeitig die O₂-Permeation, weshalb es auch mit einem niedrig vernetzten System kombinierbar ist.

Harz A Edukte : Dodecandiodimethacrylat 1 mol

Mercaptopropylmethyldimethoxysilan 1 mol

O₂-Permeabilität [10⁻¹⁰ cm³ (STP) / cm·s cm Hg] : 3

15 Harz B Edukte : Dodecandiodimethacrylat 1 mol

Mercaptopropylmethyldimethoxysilan 1 mol

TETRAKIS $\frac{1}{3}$ mol

O₂-Permeabilität [10^{-10} cm³ (STP) / cm·s cm Hg] : 20

20 Beispiel 7

Einbau von Dimethylsiloxan-Strukturen durch Kondensation

Die Integration von Dimethylsiloxan-Strukturen durch Co-Kondensation des Precursors mit Dimethyldiethoxysilan ist bis zu dem genannten Molverhältnis möglich

(Grenze der Verarbeitbarkeit, insbesondere Spinnbarkeit). Der daraus resultieren-

25 de Variationsbereich der Sauerstoff-Permeation beträgt drei Größenordnungen.

Harz A Edukte : Glycerin-1.3-dimethacrylat 1 mol

Isocyanatopropyltriethoxysilan 1 mol

Dimethyldiethoxysilan	0 mol
-----------------------	-------

O₂-Permeabilität [10⁻¹⁰ cm³ (STP) / cm·s cm Hg] : 0.09

30 Harz B Edukte : Glycerin-1.3-dimethacrylat 1 mol

Isocyanatopropyltriethoxysilan 1 mol

	Dimethyldiethoxysilan	4 mol
	O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	22
<u>Harz C</u>	Edukte : Glycerin-1.3-dimethacrylat	1 mol
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1 mol
5	Dimethyldiethoxysilan	6 mol
	O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	66
<u>Harz D</u>	Edukte : Glycerin-1.3-dimethacrylat	1 mol
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1 mol
	Dimethyldiethoxysilan	8 mol
10	O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	110
<u>Harz E</u>	Edukte : Glycerin-1.3-dimethacrylat	1 mol
	Isocyanatopropyltriethoxysilan	1 mol
	Dimethyldiethoxysilan	10 mol
	O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	140

15 Synthese von Harz C :

Zur Vorlage von 66.4 g (0.29 Mol Glycerin-1.3-dimethacrylat und Dibutylzinndilaurat (als Additionskatalysator) werden unter Kühlung 72.0 g (0.29 Mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan zugetropft. Nach 21 h Rühren werden 290 ml Essigester, 258.9 g (1.75 Mol) Dimethyldiethoxysilan und 63.3 g Wasser (incl. Katalysator) zugesetzt. Nach 6 d Rühren wird mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert, einrotiert und die flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe vollständig entfernt. Feststoffgehalt: 95.6 %, Viskosität nach 1h: 2.2 Pas (25 °C).

Die Synthese der Harz-Varianten A, B, D und E erfolgt ganz analog.

25 Beispiel 8

Einbau von Dimethylsiloxan-Strukturen durch Addition über Amino-Endgruppen
Amino-terminiertes Polydimethylsiloxan DMS A 21 (Gelest) wird durch UV-initiierte Reaktion an die Acrylatgruppen des Systems von Beispiel 2 addiert.

<u>Harz A</u>	Edukte : Harzsystem aus Beispiel 2	1 mol
30	DMS A 21	0.03 mol
	O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	19

5	<u>Harz B</u>	Edukte : Harzsystem aus Beispiel 2	1 mol
		DMS A 21	0.09 mol
		O ₂ -Permeabilität [10^{-10} cm ³ (STP) / cm·s cm Hg] :	160
		E-Modul [MPa]	210
		Biegefestigkeit [MPa]	25

Das Lösungsmittel n-Butylacetat wurde nach Aushärtung quantitativ entfernt. Die Spinnbarkeit konnte nachgewiesen werden.

Beispiel 9

- 10 Einbau von Dimethylsiloxan-Strukturen durch Co-Polymerisation von Acryloxy-terminiertem Polydimethylsiloxan PDMS U22 (ABCR)

Das relativ kurzketige, ca. 14 Polydimethylsiloxan-Einheiten enthaltende PDMS U22 der Firma ABCR ist in jedem Mischungsverhältnis z. B. mit System aus Beispiel 1 mischbar. Dieses System blieb bis zu einem Molverhältnis von ca. 8 : 1 zu Hohlfasern spinnbar.

Edukte : System aus Beispiel 1 8 mol
 Acryloxy-terminiertes Polydimethylsiloxan PDMS U22 1 mol
 entsprechend 1.5 DMS-Einheiten pro Basiseinheit.

20 Beispiel 10

Erzeugung von Porositäten in Hohlfasern

Die Zerteilung des organischen Aushärtungsvorgangs bei der Hohlfaser-Herstellung in eine zunächst unvollständige, nur formkonservierende Vorhärtung unmittelbar unterhalb des Spinndüsenausgangs und die anschließende vollständige

- 25 Durchhärtung in einem UV-Rundstrahler bietet eine Möglichkeit der Porenerzeugung in UV-härtenden lösungsmittelhaltigen Systemen.

Das System aus Beispiel 1 wurde mit 20 % Lösungsmittel (Essigester) verdünnt, ohne nachteiligen Einfluß auf die Spinnbarkeit. Nach Zugabe von 2 % des UV-Starters Irgacure 184 wurde das System nach dem beschriebenen Verfahren zu einem

30 Hohlfaden extrudiert (Spinndruck = 8 bar, Spinnfadentemperatur = 5 °C, Abzugsgeschwindigkeit = 0.8 m/s). Nach der Vorhärtung durch einen UV-

Strahler geringer Leistung (Blue Point II, Fa. Hönle) ca. 5 mm unterhalb der Spinn-
düse ist die Hohlfaser noch klebrig, aber bereits formstabil. Durch Erhitzung mit
einem IR-Strahler wird das Lösungsmittel herausgetrieben, bevor es im UV-Rund-
strahler vollständig ausgehärtet wird. Das Ergebnis ist eine poröse Hohlfaser.

5

Beispiel 11

Erzeugung einer mikroporösen, silicatische Hohlfaser

Im Material der erfindungsgemäßen Membranen sind auf molekularer Ebene an-
organische Si-O-Si-Einheiten mit organisch polymerisierten Kohlenstoff-Einheiten ..
kombiniert. Nach der Entfernung des organischen Anteils, z.B. aus einer anorga-
nisch hochvernetzten erfindungsgemäßen Hohlfaser durch Pyrolyse und Oxidati-
on, wird eine mikroporöse Hohlfaser mit einer engen Porenradienverteilung erhal-
ten.

10

<u>Edukte</u> :	Glycerin-1.3dimethacrylat	1 mol
	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan	1 mol
	Tetraethoxysilan (TEOS)	0.5 mol

15

Das mit TEOS modifizierte Harzsystem wurde nach dem beschriebenen Verfahren
zu Hohlfasern verarbeitet.

<u>Spinnparameter</u> :	Spinnndruck	18 bar
	Spinnfadentemperatur	45 °C
	Abzugsgeschwindigkeit	0.3 m/s

20

Es wurden Hohlfasern von 231 µm Außendurchmesser und 36 µm Wandstärke er-
halten. Diese Hohlfasern wurden in einem Röhrenofen durch langsames Erhitzen
auf 650 °C zunächst in Stickstoff-Atmosphäre vorpyrolysiert, dann abgekühlt und
durch erneutes Erhitzen auf 650 °C in Luft vollständig oxidiert. Das Ergebnis waren
Hohlfaserstrukturen von 126 µm Außendurchmesser und 20 µm Wandstärke. Die
Porositätsbestimmung über Stickstoff-Adsorption ergab eine BET-Oberfläche von
300 bis 800 m²/g und die Mikroporenanalyse einen mittleren Porenradius von < 1
nm.

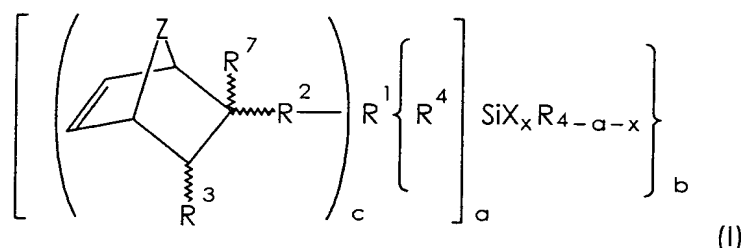
25

Patentansprüche

1. Semipermeable Membran, dadurch erhältlich, daß man eine gering viskose bis harzartige Flüssigkeit nach üblichen Methoden zu einer Membran verarbeitet, daß man die Membran gegebenenfalls trocknet und anschließend thermisch und/oder strahlungs-induziert und/oder chemisch induziert härtet, wobei die Flüssigkeit erhalten worden ist

a) durch hydrolytische Polykondensation

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

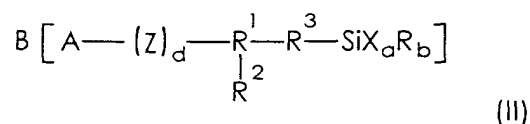
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- R¹ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- R² = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- R³ = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR_{3-x}, Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder

Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Amino-
gruppen enthalten können,

- R^4 = $-(CHR^6-CHR^6)_n-$, mit $n = 0$ oder 1 , $-CHR^6-CHR^6-S-R^5-$, $-CO-S-R^5-$,
 $-CHR^6-CHR^6-NR^6-R^5-$, $-Y-CS-NH-R^5-$, $-S-R^5$, $-Y-CO-NH-R^5-$, $-CO-O-R^5-$,
 $-Y-CO-C_2H_3(COOH)-R^5-$, $-Y-CO-C_2H_3(OH)-R^5-$ oder $-CO-NR^6-R^5-$,
- R^5 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15
Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel-
atome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl-
und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- R^6 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- R^7 = Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1
bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder
Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder
Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten kön-
nen,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alk-
oxycarbonyl oder NR''_2 ,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- Y = $-O-$, $-S-$ oder $-NR^6-$,
- Z = $-O-$ oder $-(CHR^6)_m-$, mit $m = 1$ oder 2 ,
- a = 1, 2 oder 3, mit $b = 1$ für $a = 2$ oder 3 ,
- b = 1, 2 oder 3, mit $a = 1$ für $b = 2$ oder 3 ,
- c = 1 bis 6,
- x = 1, 2 oder 3, mit $a+x = 2, 3$ oder 4 ,

und/oder

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen,
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- R³ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''₂,
mit R''= Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl,
- A = O, S oder NH
für d = 1 und Z = CO und
R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und
R² = COOH oder H,
oder
- A = O, S, NH oder COO
für d = 1 und Z = CHR', mit R' = H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und
R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und
R² = OH,
oder
- A = O, S, NH oder COO

für $d = 0$ und

R^1 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R^2 = OH,

oder

A = S

für $d = 1$ und Z = CO und

R^1 = N und

R^2 = H,

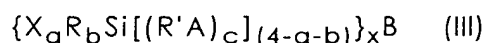
a = 1, 2 oder 3,

b = 0, 1 oder 2, mit $a+b = 3$,

c = 1, 2, 3 oder 4,

und/oder

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR'', POR'', NHC(O)O oder NHC(O)NR'',

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $c = 1$ und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,

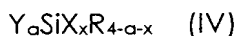
R' = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''_2 ,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl,
- a = 1, 2 oder 3,
- b = 0, 1 oder 2,
- c = 0 oder 1,
- x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für NHC(O)O oder $\text{NHC(O)NR}''$ steht,

wobei die obigen Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenaryl-Reste von den oben definierten Alkyl- und Aryl-Resten ableiten,

und/oder

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''_2 ,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl,
- Y = organischer Rest mit 1 bis 30, bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und mit 1 bis 5, bevorzugt mit 1 bis 4 Mercaptogruppen,

a = 1, 2 oder 3,

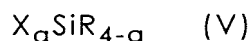
x = 1, 2 oder 3, mit $a+x = 2, 3$ oder 4,

und/oder

- von den Verbindungen der Formeln I bis IV abgeleiteten Vorkondensaten

und gegebenenfalls

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel V,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Ester- und/oder Carbonyl- und/oder Carboxyl- und/oder Amid- und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''_2 ,

mit $R'' =$ Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl,

a = 1, 2 oder 3,

und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,

wobei die hydrolytische Polykondensation durch Zugabe von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines Kondensationskatalysators durchgeführt wird, und wobei, bezogen auf die Monomeren, das molare Verhältnis der Summe der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV zu Verbindungen der Formel V zwischen 1:0 und 1: 20 liegt,

und gegebenenfalls

b) durch Zugabe

- ein oder mehrerer copolymerisierbarer und/oder (poly)addierbarer Monomere und/oder Oligomere,
- und/oder ein oder mehrerer Härtungskatalysatoren,
- und/oder ein oder mehrerer Poren erzeugender Additive.

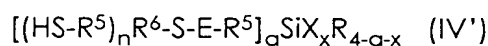
2. Semipermeable Membran nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß man die Flüssigkeit zu Flachmembranen oder zu rohrförmigen Membranen verarbeitet.

3. Semipermeable Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich auf einem Träger befindet.

4. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formel I ableiten, in der die Indices a und/oder b und/oder c den Wert = 1 haben.

5. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formeln II und/oder III ableiten, in denen der Rest B eine oder mehrere Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen aufweist.

6. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formel IV' ableiten,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-

- R = wie in Anspruch 1 definiert;
- R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Ester- und/oder durch Carbonyl- und/oder durch Carboxyl- und/oder durch Amid- und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und/oder durch Schwefelatome und/oder durch Ester- und/oder durch Carbonyl- und/oder durch Carboxyl- und/oder durch Amid- und/oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;
- X = wie in Anspruch 1 definiert;
- a = wie in Anspruch 1 definiert;
- n = 2, 3, 4 oder 5;
- x = wie in Anspruch 1 definiert;

7. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren Mercapto-Gruppen enthält.

8. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen enthält.

9. Semipermeable Membran nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die Polykondensate und/oder Oligokondensate enthält, die eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen aufweisen und die sich von organisch modifizierten, hydrolytisch kondensierbaren Silanen ableiten.

10. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren substituierten und/oder unsubstituierten Amino-Gruppen enthält.

11. Semipermeable Membran nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die Polykondensate und/oder Oligokondensate enthält, die eine oder mehrere substituierte und/oder unsubstituierte Amino-Gruppen aufweisen und die sich von organisch modifizierten, hydrolytisch kondensierbaren Silanen ableiten.

12. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Flüssigkeit erhalten worden ist, die als Poren erzeugende Additive ein oder mehrere Salze und/oder eine oder mehrere Flüssigkeiten und/oder ein oder mehrere Treibmittel und/oder ein oder mehrere poröse Füllstoffe enthält.

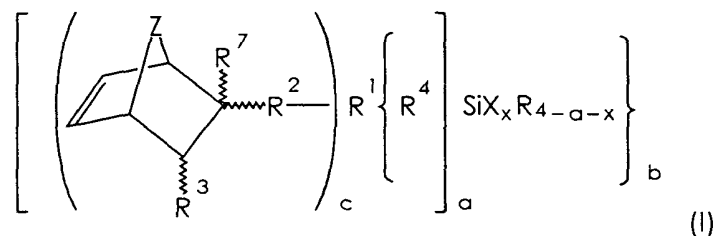
13. Semipermeable Membran nach Anspruch 12, dadurch erhältlich, daß nach der Härtung die Poren erzeugenden Additive aus der Membran herausgelöst und /oder durch thermische Behandlung entfernt werden.

14. Semipermeable Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch erhältlich, daß nach der Härtung die organischen Komponenten durch thermisches Cracken entfernt werden.

15. Verfahren zur Herstellung von semipermeablen Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) durch hydrolytische Kondensation

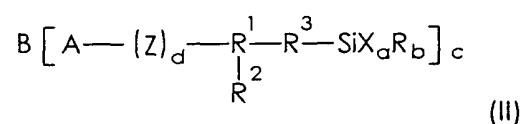
- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind,

und/oder

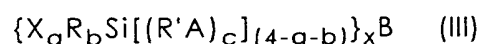
- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind,

und/oder

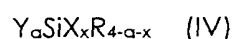
- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel III



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind,

und/oder

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



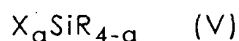
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind,

und/oder

- von Verbindungen der Formel I bis IV abgeleiteten Vorkondensaten

und gegebenenfalls

- einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel V,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind,

durch Zugabe von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines Kondensationskatalysators und wobei, bezogen auf die Monomeren, das molare Verhältnis der Summe der Verbindungen der Formeln I, II und III zu Verbindungen der Formel IV zwischen 1:0 und 1: 20 liegt,

und gegebenenfalls

b) durch Zugabe

- ein oder mehrerer copolymerisierbarer und/oder (poly)addierbarer Monomere und/oder Oligomere,
- und/oder ein oder mehrerer Härtungskatalysatoren,
- und/oder ein oder mehrerer , löslicher und/oder flüchtiger, Poren erzeugender Additive

eine gering viskose bis harzartige Flüssigkeit fertigt, daß man diese nach üblichen Methoden zu einer Membran verarbeitet, daß man diese Membran gegebenenfalls trocknet und anschließend thermisch und/oder strahlungsinduziert und/oder chemisch induziert härtet.

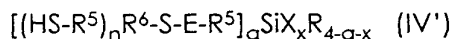
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeit zu Flachmembranen oder zu rohrförmigen Membranen verarbeitet.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membran auf einen Träger fertigt.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formel I ableiten, in der die Indices a und/oder b und/oder c den Wert = 1 haben.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formeln II und/oder III ableiten, in denen der Rest B eine oder mehrere Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen enthält.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die Polykondensate enthält, die sich von einer oder mehreren Verbindungen der Formel IV' ableiten,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 6 definiert sind.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren Mercapto-Gruppen enthält.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen enthält.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die Polykondensate und/oder Oligokondensate enthält, die eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen aufweisen und die sich von organisch modifizierten, hydrolytisch kondensierbaren Silanen ableiten.

24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die eine oder mehrere organische Verbindungen mit einer oder mehreren substituierten und/oder unsubstituierten Amino-Gruppen enthält.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die Polykondensate und/oder Oligokondensate enthält, die eine oder mehrere substituierte und/oder unsubstituierte Amino-Gruppen aufweisen und die sich von organisch modifizierten, hydrolytisch kondensierbaren Silanen ableiten.

26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flüssigkeit verwendet, die als Poren erzeugende Additive ein oder mehrere Salze und/oder eine oder mehrere Flüssigkeiten und/oder ein oder mehrere Treibmittel und/oder ein oder mehrere poröse Füllstoffe enthält.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Härtung die Poren erzeugenden Additive aus der Membran herausgelöst und/oder durch thermische Behandlung entfernt werden.

28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Härtung die organischen Komponenten durch thermisches Cracken entfernt werden.

29. Verwendung der Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 für Trennprozesse.

30. Verwendung nach Anspruch 29 für die Gasseparation, für die Umkehrosmose, für die Elektrodialyse, für die Dialyse, für die Pervaporation, für die Mikro-, Ultra- und Hyperfiltration.